

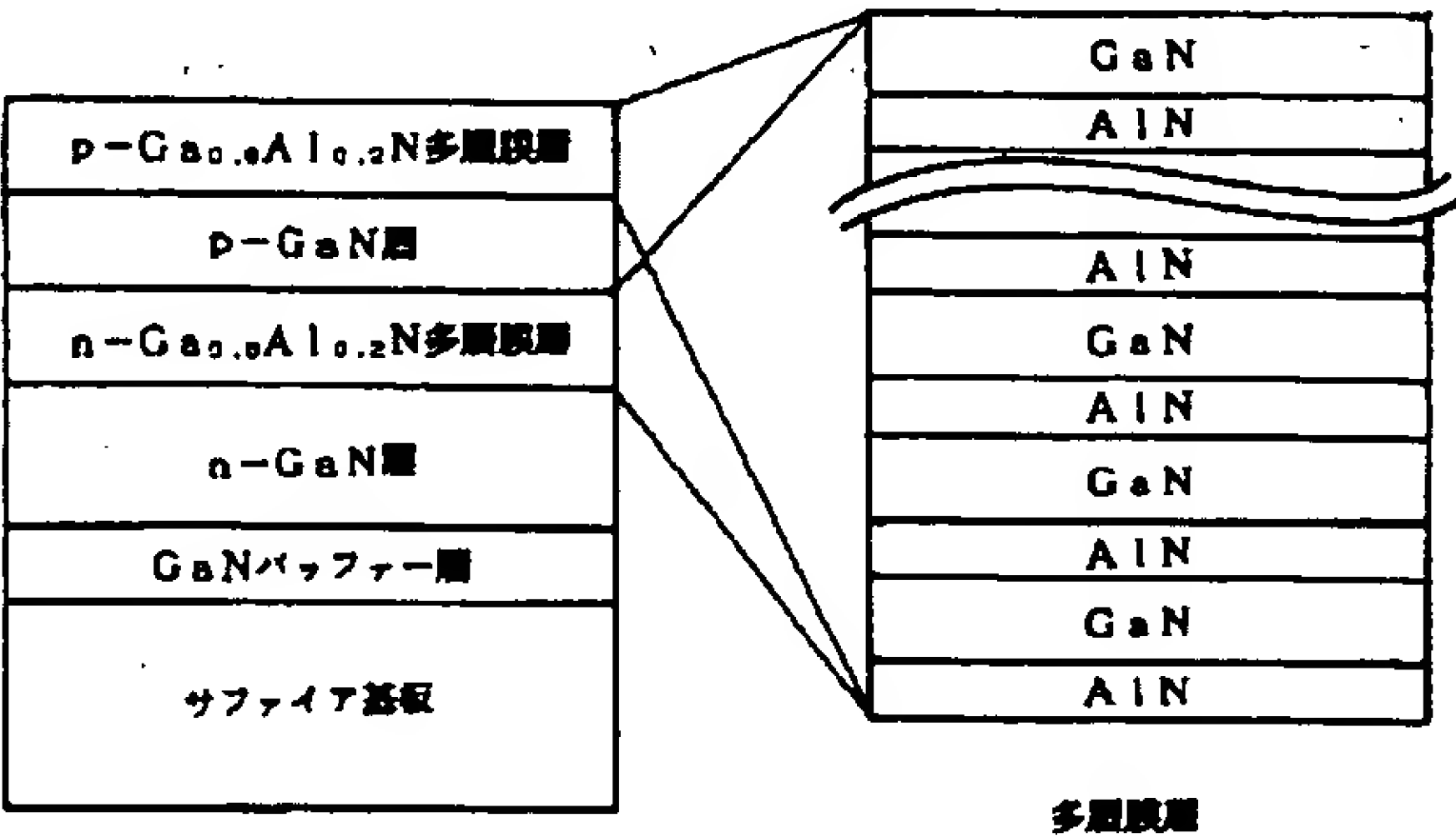
(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	C	8934－4M		
21/203	M	8422－4M		
21/205		7454－4M		
H 0 1 S 3/18		9170－4M		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3－292304	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月12日	(72)発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法。

(57)【要約】  
【目的】 結晶性に優れた窒化ガリウムアルミニウムの混晶膜が得られる結晶成長方法を提供することにより、シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、レーザーダイオードを実現する。  
【構成】 薄膜のGa N層と薄膜のAl N層とを交互に成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層のGa N層とAl N層のそれぞれの総膜厚の比が窒化ガリウムアルミニウム半導体のモル比に対応しているように、Ga N層とAl N層とを成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) で表される窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法であって、薄膜の $GaN$ 層と薄膜の $AlN$ 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層の $GaN$ 層と $AlN$ 層のそれぞれの総膜厚の比が前記窒化ガリウムアルミニウム半導体のモル比に対応しているように、 $GaN$ 層と $AlN$ 層とを成長させることを特徴とする窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) で表される窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法にかかり、特に青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに用いられる窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】青色発光デバイスは、II-VI族の $ZnSe$ 、IV-IV族の $SiC$ 、III-V族の $GaN$ 等を用いて研究が進められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体 [ $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し  $0 \leq x \leq 1$ )] が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。その青色発光デバイスは、一般に、サファイア基板の上に一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し  $0 \leq x \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系化合物半導体（以下特に必要でない限り、半導体の語句を省略する。）の結晶を基本的に $n$ 型、 $i$ 型、あるいは $p$ 型に成長させてそれらを積層することによって得られる。

【0003】窒化ガリウム系化合物の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法（以下MOCVD法という。）、分子線エビタキシー法（以下MBE法という。）等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、アンモニア等）を供給し、結晶成長温度をおよそ $900^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物のエビタキシャル層を成長させ、必要に応じて他の反応ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物を $n$ 型、 $i$ 型、あるいは $p$ 型に積層する方法である。基板にはサファイア、 $SiC$ 、 $Si$ 等もあるが一般的にはサファイアが用いられている。

【0004】しかしながら、MOCVD法、MBE法等の気相成長法によって得られた青色発光素子を利用した青色発光デバイス、例えば、青色発光ダイオードは未だその輝度が低く実用化には至っていない。なぜなら、従来、サファイア基板上に成長される窒化ガリウム系化合

物はそのほとんどが $GaN$ であり、その $GaN$ に数種の不純物をドーブして、 $n$ 型 $GaN$ 層と高抵抗な $i$ 型 $GaN$ 層とを積層し、その $n$ 層と $i$ 層の接合によって発光させているからである。また、本発明者は先に特願平3-89840号において、 $GaN$ をバッファ層として成長させることにより $p$ 型 $GaN$ が実現できることを示した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】発光ダイオードの高輝度化、あるいは未だ実現していない青色レーザーダイオード等を実用化するためには、 $GaN$ 同士の $p-n$ 接合だけではなく、 $GaAlN$ の窒化ガリウムアルミニウムの結晶を成長させ、 $GaAlN$ をクラッド層とし、 $GaN$ を活性層とするダブルヘテロ構造、またはシングルヘテロ構造の $p-n$ 接合とする必要がある。これを実現するためには高品質の $n$ 型、あるいは $p$ 型 $GaAlN$ の結晶を成長させる必要がある。

【0006】従来、気相成長法により $GaAlN$ の結晶を成長させる場合、例えばMOCVD法では反応容器内にTMGガスとTMAガスを、成長させたい $Ga$ と $Al$ のモル比に応じて混合するか、あるいはガス流量を調整することにより、その混晶膜を成長させていた。また同様にMBE法においても反応室内に $Ga$ 原子と $Al$ 原子とを共存させて成長していた。しかし、従来のようにガス等を混合して一度に気相成長する方法では、 $Ga_xAl_{1-x}N$ の $x$ を小さくすると、即ち $AlN$ が混晶中で多くなるにつれて、その結晶性が $GaN$ 単独を成長させるのに比べて極端に悪くなり、高品質の結晶が得られなかった。優れた結晶性が得られないことにより、 $p$ 型 $GaAlN$ の混晶膜が得られないため、当然、前記シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、レーザーダイオード等の実現は不可能であった。

【0007】本発明はこのような事情を鑑み成されたものであり、その目的とするところは結晶性に優れた窒化ガリウムアルミニウムの混晶膜が得られる結晶成長方法を提供することにより、シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、レーザーダイオードを実現することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者はサファイア基板上に、MOCVD法を用いて数々の条件で窒化ガリウムアルミニウム結晶を成長させたところ、 $Ga_xAl_{1-x}N$ の $Al$ のモル比が大きくなるに従いその結晶性が悪くなるのは、原料となるガス（ここではTMG、TMA、アンモニア）を同時に流すことにより、それらが干渉しあって結晶性が悪くなると考えた。そこでガスを別々に流す目的で $GaN$ 膜と $AlN$ 膜とを交互に別々に成長し、しかもそれぞれ成長させる膜を薄膜層にすれば、巨視的にみればあたかも $Ga_xAl_{1-x}N$ が成長しているかのようにすることができるとを見だし本発明を成す

に至った。

【0009】本発明の結晶成長方法は、一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) で表される窒化ガリウムアルミニウムの結晶成長方法であって、薄膜の $GaN$ 層と薄膜の $AlN$ 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層の $GaN$ 層と $AlN$ 層のそれぞれの総膜厚の比が前記窒化ガリウムアルミニウムのモル比に対応しているように、その $GaN$ 層と $AlN$ 層とを成長させることを特徴とするものである。即ち、本発明は一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) で表される窒化ガリウムアルミニウム結晶を成長させるのに際し、従来のようにMOCVD法においては有機金属ガス、またはMBE法においては原子等を反応容器内に混在させて一度に成長するのではなく、薄膜の $GaN$ 層および $AlN$ 層を交互に成長させ、それぞれの層の厚さの合計の比が $Ga_xAl_{1-x}N$ のモル比 $x:1-x$ に対応するように、それぞれの層を成長させるのである。

【0010】本発明の結晶成長方法を、例えばMOCVD法を用いてサファイア基板のC面に、 $n$ 型 $GaAlN$ 層と $p$ 型 $GaAlN$ 層とをクラッド層とし、 $p$ 型 $GaN$ 層を活性層とするダブルヘテロ構造として、窒化ガリウム系化合物を成長させる場合について説明する。まず、予め洗浄されたサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置し、還元雰囲気中、高周波加熱等でサセプターを $1000^{\circ}C$ 以上に加熱して基板上の酸化物を除去する。加熱後、徐冷し、サセプターの温度を $600^{\circ}C$ 前後にまで下げた後、反応容器内に反応ガスを供給し、まず基板上に $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し $0 \leq x \leq 1$ ) のバッファ層を成長させる。反応ガスは $Ga$ 源として、例えばTMG、 $Al$ 源としてTMA等の有機金属化合物ガス、 $N$ 源としてアンモニアガスを用いる。バッファ層を成長させた後、サセプターの温度を $900^{\circ}C$ 以上の高温にし、 $1050^{\circ}C$ に保持して、TMGガスとアンモニアガスを流しながら $GaN$ の結晶を成長させる。 $n$ 型の $GaN$ 層を得る場合には、通常、それらのガスと共にシランガスを流し $GaN$ 結晶中に $Si$ をドーピングする。

【0011】引き続き、 $n$ 型 $Ga_{0.3}Al_{0.7}N$ の結晶層をその上に成長させる場合、 $1050^{\circ}C$ に保持したまま、TMGガス、TMAガスを交互に流しながら $GaN$ と $AlN$ の薄膜を十数層積層し、多層膜層の結晶を成長させる。この多層膜層には $GaN$ 膜と $AlN$ 膜の結晶が交互に積層されているが、それぞれの膜厚の合計が $GaN:AlN=3:7$ になるように成長する。それにはTMGガス流量とTMAガス流量の比を $3:7$ にして成長させてもよいし、ガスを流す時間を変えることにより膜厚を調整して成長させてもよい。

【0012】続いて $n$ 型 $Ga_{0.3}Al_{0.7}N$ 層の上に $p$ 型 $GaN$ 層を形成するには、TMGガスに加えてジエチルジシクロペンタジエニルマグネシウム( $Cp_2Mg$ )ガスを流して $GaN$ 層に $p$ 型不純物で

ある $Zn$ または $Mg$ をドーピングする。さらにその上に $p$ 型 $Ga_{0.3}Al_{0.7}N$ を成長させる場合、前述と同様にして多層膜層を成長できる。なお多層膜層を $p$ 型にするため、 $Zn$ または $Mg$ 源のガスは成長中も流し続ける。このようにして得られた窒化ガリウム系化合物を有する素子の断面図を図1に示す。この素子は $n$ 型 $Ga_{0.3}Al_{0.7}N$ 層と $p$ 型 $Ga_{0.3}Al_{0.7}N$ 層とをクラッド層とし、 $p$ 型 $GaN$ 層を活性層とするダブルヘテロ構造としている。

10 【0013】本発明の結晶成長方法において、まずサファイア基板の上に成長させるバッファ層は、これから成長させる窒化ガリウム系化合物の結晶性を向上させるために成長させることがより好ましい。その一般式は $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表すことができるものであるが、以前本発明者が明らかにしたように $AlN$ をバッファ層とするよりも、 $GaAlN$ をバッファ層とする方が結晶性が好ましく、最も好ましいのは $GaN$ のバッファ層である。バッファ層の成長温度は通常 $200^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ の低温である。例えばMOCVD法においては $500^{\circ}C$ 前後であるが、MBE法ではそれ以下の温度で成長させることができる。

20 【0014】多層膜層の成長温度は、窒化ガリウム系化合物を成長させる際の温度と同一温度で形成できる。また、 $GaN$ 層および $AlN$ 層はそれぞれ $10 \sim 3000$ オングストロームの膜厚で2層以上積層し、通常は $20 \sim 500$ オングストローム前後の膜厚で $10 \sim 100$ 層積層する。多層膜の総膜厚が $20$ オングストロームより薄いと、後に述べる格子欠陥を止めることが困難であり、また、それぞれの膜厚が $3000$ オングストロームより大きいと、その多層膜層の結晶性が悪くなる傾向にある。

30 【0015】

【作用】本発明の多層膜層は、前記したように $GaN$ 膜と $AlN$ 膜とを交互に別々に成長し、多層膜層として成長することにより、 $Ga_xAl_{1-x}N$ が成長しているかのようにすることができる。また他の作用としてこの多層膜層によってサファイア基板上に成長する窒化ガリウム系化合物の格子欠陥を止めることができる。サファイア基板(C面)と例えば $GaN$ とは格子定数が約 $16\%$ もずれている。 $AlN$ に至ってはそのズレがさらに大きい。この格子定数の違いによりサファイア基板と $GaN$ 層との間に大きな歪が発生する。さらにこの歪により $GaN$ 層中に格子欠陥ができ、この欠陥が $GaN$ 成長中最後まで連続して走っていく。このためこの連続してできる欠陥を、途中で異なる薄膜材料を積層することにより、ここで止めることができる作用を有するのが本発明の多層膜層である。

40 【0016】

【実施例】以下実施例で本発明の結晶成長方法を詳説する。



## 〔実施例1〕

① まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去した。その後、温度を500℃にまで冷却し、500℃においてGa源としてTMGガス、N源としてアンモニアガス、キャリアガスとして水素ガスを流しながら、Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長した。

【0017】② 次にTMGガスのみを止め、温度を1030℃にまで上昇させた後、再びTMGガス、SiH<sub>4</sub>(モノシラン)ガスを流し、Siドープn型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を4μmの膜厚で成長した。

【0018】③ 次に、TMGガスを止め、Al源としてTMAガスを流しAl<sub>0.1</sub>N層を20オングストローム成長させた後、TMAガスを止め、再びTMGガスをTMAガスの4倍の時間で流しGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を同じく80オングストローム成長させた。この操作を交互に15回繰り返す、膜厚20オングストロームのAl<sub>0.1</sub>N層30層と、膜厚80オングストロームのGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層30層とからなるSiドープの多層膜層を成長した。即ちn型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nの窒化ガリウムアルミニウム混晶層を3000オングストローム成長したということである。

【0019】④ SiH<sub>4</sub>ガス、Al<sub>0.1</sub>Nガスを止め、新たにCp<sub>2</sub>Mgガスを流しながら、引き続き多結晶膜層の上にMgドープp型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を0.5μmの厚さで成長させた。

【0020】⑤ 引き続き③と同様にしてSiH<sub>4</sub>ガスの代わりに、Cp<sub>2</sub>Mgガスを流し、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層の上にGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N膜およびAl<sub>0.1</sub>N膜を積層しながら多層膜層を形成することにより、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nの窒化ガリウムアルミニウム混晶層を3000オングストローム成長して、窒化ガリウム系化合物を有する素子を作製した。

【0021】〔比較例1〕③および⑤において、TMGガスおよびTMAガスのモル比を8:2にして、同時に反応容器内に流すことにより、n型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nの混晶膜をそれぞれ3000オングストロームの膜厚で形成する他は実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物素子を作製した。

【0022】このようにして得られた実施例1と比較例1との素子の、窒化ガリウムアルミニウム結晶の結晶性を評価するため以下の試験を行った。

【0023】まず、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層のダブルクリスタルX線ロッキングカーブを測定し、その半値幅(FWHM: full width at half-maximum)を求めた。FWHMは小さいほどその結晶性が優れていると見なすことができる。その結果、実施例1のp型層は3分であったのに対し、比較例のそれは7分であった。

【0024】次に、ホール測定によりp型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層のホールキャリア濃度を測定すると実施例1の

それは $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であったのに対し、比較例のそれは高抵抗であり測定不可能であった。これは本発明の方法による窒化ガリウムアルミニウムの結晶性が格段に優れていることを示すものである。

【0025】さらに、得られた素子をダイシングにより0.5mm角のチップにした後、常法に従って、p型層とn型層から電極を取り出しリードフレームにセットして樹脂モールドを施すことにより、青色発光ダイオード(LED)を作製し、発光させた。その結果、順方向電流20mAにおいて、実施例1の素子より得られたLEDは、430nmの発光出力150μWであったのに対し、比較例1のLEDは20μWにしかすぎなかった。また順方向電圧も実施例1のLEDは4Vであったのに対し、比較例のそれは30Vであった。

【0026】〔実施例2〕③および⑤の工程において、Al<sub>0.1</sub>N層40オングストローム、およびGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を160オングストロームの膜厚で交互に20層ずつ積層し、それぞれn型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nの混晶膜とする他は、実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0027】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0028】〔実施例3〕③、および⑤の工程において、成長させる多層膜層を20オングストロームのAl<sub>0.1</sub>N層を10層、60オングストロームのAl<sub>0.1</sub>N層を10層、80オングストロームのGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を10層、240オングストロームのGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層を10層と、それぞれの膜厚を変えながらGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層とAl<sub>0.1</sub>N層とを交互にランダムに積層して、総膜厚が4000オングストロームのGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N、p型Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>Nの混晶膜を成長させた。他は、実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0029】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0030】〔実施例4〕③、および⑤の工程において、Al<sub>0.1</sub>N層、およびGa<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>N層をそれぞれ50オングストロームの膜厚で10層ずつ積層し、それぞれn型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N、p型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nの混晶膜とする他は実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0031】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0032】

〔発明の効果〕以上説明したように、本発明の窒化ガリ

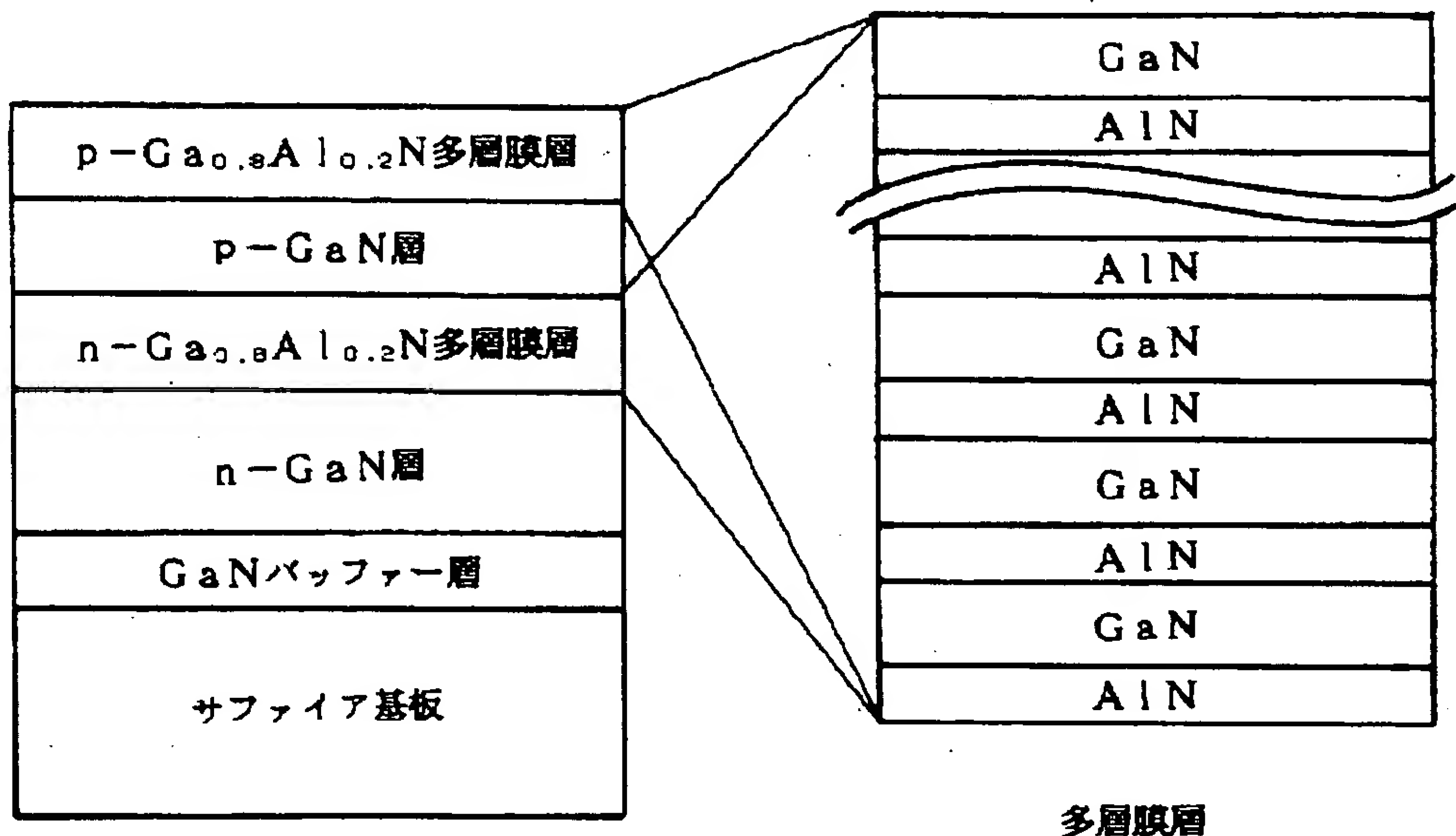
ウムアルミニウムの結晶成長方法はGaN膜とAlN膜とを交互に別々に成長し、多層膜層として成長することにより、 $Ga_xAl_{1-x}N$ が成長しているかのようにすることができる。また、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物の格子欠陥を止めることができるため、積層した結晶の結晶性を格段に向上させることができる。さらに従来不可能であった窒化ガリウム系化合物を積層した素子をダブルヘテロ構造、シングルヘテロ構造\*

\*造とする事ができるため、高輝度な発光ダイオード、レーザーダイオード等を実現することができ、青色発光デバイス等の実用化に向けて、産業上のメリットは多大なものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法の一実施例による素子の断面を表す模式図。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY